

PAT-NO: JP02001004801A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001004801 A  
TITLE: PHOTO-REFRACTIVE MATERIAL  
PUBN-DATE: January 12, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KITAMURA, KENJI	N/A
FURUKAWA, YASUNORI	N/A
TAKEGAWA, SHUNJI	N/A
RI, MEIKEI	N/A
HATANO, HIDEKI	N/A
TANAKA, SATORU	N/A
YAMAJI, TAKASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PIONEER ELECTRONIC CORP	N/A
NATL INST FOR RES IN INORG MATER	N/A

APPL-NO: JP11178665

APPL-DATE: June 24, 1999

INT-CL (IPC): G02B001/02, G02B005/32, G03H001/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photo-refractive material capable of obtaining high photosensitivity even without reduction treatment.

SOLUTION: A photo-refractive material of single crystal of niobate containing terbium(Tb) or tantalate is a single crystal of lithium niobate(LiNbO3) whose molar ratio of  $[Li_2O]/([Li_2O]+[Nb_2O_5])$  is in the range of 0.482 to 0.505 or single crystal of lithium tantalate(LiTaO3) whose molar ratio of  $[Li_2O]/([Li_2O]+[Ta_2O_3])$  is in the range of 0.482 to 0.505. As for this photo-refractive material, an amount of terbium to be added is 10

wt.ppm to 100  
wt.ppm.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-294012

DERWENT-WEEK: 200402

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photorefractive material for use as  
holographic recording medium contains niobate or tantalate  
single crystal containing terbium

INVENTOR: FURUKAWA, Y; HATANO, H ; KITAMURA, K ; LEE, M ; TAKEKAWA, S  
; TANAKA,  
S ; YAMAJI, T

PATENT-ASSIGNEE: KAGAKU GIJUTSUCHO MUKIZAISHITSU[KAGG] , PIONEER  
ELECTRONIC  
CORP[PIOE], NAT INST RES IN INORG MATERIALS[NAREN], PIONEER  
CORP[PIOE]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0178665 (June 24, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
US 6670079 B1	December 30, 2003	N/A
000 G03H 001/03		
<u>JP 2001004801 A</u>	January 12, 2001	N/A
011 G02B 001/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
US 6670079B1	N/A	2000US-0598222
June 21, 2000		
JP2001004801A	N/A	1999JP-0178665
June 24, 1999		

INT-CL (IPC): G02B001/02, G02B005/32 , G03H001/03 , G03H001/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001004801A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The photorefractive material contains niobate or tantalate  
single  
crystal containing terbium.

USE - Holographic recording medium for bi-colored holographic memory systems and optical function elements such as face conjugation mirror and coherent optical amplifier.

ADVANTAGE - The absorption coefficient of photorefractive material is controlled by addition of terbium so increasing photosensitivity of material.

The single crystal used in refractive material need not be subjected to reduction and oxidation treatments.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/9

TITLE-TERMS: MATERIAL HOLOGRAM RECORD MEDIUM CONTAIN NIOBATE  
TANTALATE SINGLE  
CRYSTAL CONTAIN TERBIUM

DERWENT-CLASS: G06 L03 P81 P84 V07

CPI-CODES: G06-D; G06-E; G06-F04; L03-G04B;

EPI-CODES: V07-F02C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-090414

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-210290

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-4801

(P2001-4801A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

G 0 2 B 1/02

G 0 2 B 1/02

2 H 0 4 9

5/32

5/32

2 K 0 0 8

G 0 3 H 1/26

G 0 3 H 1/26

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全11頁)

(21) 出願番号

特願平11-178665

(22) 出願日

平成11年6月24日 (1999.6.24)

(71) 出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(71) 出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72) 発明者 北村 健二

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技

術庁無機材質研究所内

(74) 代理人 100079119

弁理士 藤村 元彦

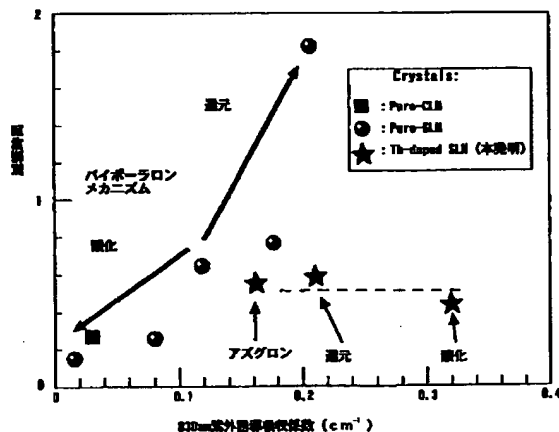
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリフラクティブ材料

(57) 【要約】

【課題】 還元処理がなくとも高い光感度が得られるフォトリフラクティブ材料を提供する。

【解決手段】 テルビウム (Tb) を含むニオブ酸塩又はタンタル酸塩単結晶フォトリフラクティブ材料であって、 $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Nb}_2\text{O}_5])$  のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 単結晶、または、 $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_5])$  のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるタンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ ) 単結晶である。フォトリフラクティブ材料において、テルビウムの添加量が10重量ppmから1000重量ppmである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テルビウムを含むニオブ酸塩又はタンタル酸塩単結晶からなることを特徴とするフォトリフラクティブ材料。

【請求項2】 前記単結晶は、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Nb}_2\text{O}_5])$  のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 単結晶であることを特徴とする請求項1記載のフォトリフラクティブ材料。

【請求項3】 前記単結晶は、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_5])$  のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるタンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ ) 単結晶であることを特徴とする請求項1記載のフォトリフラクティブ材料。

【請求項4】 テルビウムの添加量が10重量ppmから1000重量ppmであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1記載のフォトリフラクティブ材料。

【請求項5】 テルビウムに加えてFe又はMn又はCr又はNiを同時に含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1記載のフォトリフラクティブ材料。

【請求項6】 Fe又はMn又はCr又はNiの添加量が1重量ppmから500重量ppmの範囲であることを特徴とする請求項5記載のフォトリフラクティブ材料。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか1記載のフォトリフラクティブ材料を所定形状に形成したことを特徴とする2色ホログラフィック記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトリフラクティブ効果を有するフォトリフラクティブ材料又は組成物に関し、特に体積ホログラフィックメモリなどに利用されるホログラフィック記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ホログラフィーの原理を応用したデジタル記録システムとして、ホログラフィックメモリシステムが知られている。ホログラフィックメモリシステムは、例えば、ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ )、タンタル酸リチウム ( $\text{LiTaO}_3$ ) などの強誘電体結晶のメモリ媒体にデジタルデータを記録、再生するものである。フォトリフラクティブ効果は、光の照射による光屈折率によって生じた電荷が結晶内を移動することによって空間電界分布を形成し、一次の電気光学効果すなわちポッケルス効果と結び付いて当該結晶の屈折率を該空間電界分布に対応して変化させる現象である。フォトリフラクティブ効果を有する強誘電体結晶などにおいては、通常1mmあたり1000ライン以上の細かい光入力パターンに対しても屈折率変化が応答し、またその効果は材料にもよるがマイクロ秒～秒オーダーの応答速度でリアルタイムに生じることから、現像不要な実

時間ホログラム媒体として種々の応用が研究されている。

【0003】 ホログラフィックメモリシステムにおいては、2次元の平面ページ単位でデータを記録、再生することができ、且つ複数のページを利用して多重記録が可能である。体積ホログラフィックメモリは、このメモリ媒体結晶を直方体などの3次元形状として3次元記録を可能としたものである。記録形態としては図1に示す単色ホログラム1-colorと2色ホログラム2-colorの方式がある。単色ホログラム方式は情報を有する1つの波長 $\lambda_1$ のコヒーレント光の干渉で記録再生を行う方式であり、媒体にはたとえば鉄 (Fe) を添加した  $\text{LiNbO}_3$  結晶が用いられる。結晶中の干渉縞の明るい部分では光が吸収され  $\text{Fe}^{2+}$  の準位 (光吸収中心) A から電子が伝導帯CBに励起され、暗い部分に拡散し、結局  $\text{Fe}^{3+}$  の準位 (深いトラップ準位すなわちストレージセンタ) C に捕獲される。このように発生した電子密度の空間分布により引き起こされる電気光学効果により干渉縞に対応した空間的な屈折率分布が結晶に作られ情報の蓄積が可能となる。

【0004】 単色ホログラムの問題点は、媒体が記録及び再生の時に使用する1つの波長の光に対して感度を有する点である。単色ホログラムでは記録された情報はFeによって作られたトラップ準位 (ストレージセンタ C) に電子が捕獲されている状態なので、再生を行う度に、徐々にトラップ準位から電子は伝導帯 (CB) に励起され、記憶された情報は消えてしまう、いわゆる再生劣化があった。このように従来ホログラフィックメモリにおいては記録されたホログラムから信号を読み出す際に、再生光が徐々にホログラムを消してしまう。

【0005】 一方、2色ホログラム方式では再生劣化を抑制できる。図1に示すように、2色ホログラム方式の特徴は、記録時に、ホログラムを形成する記録光の参照光と信号光 (波長 $\lambda_1$ ) に加えてゲート光 (波長 $\lambda_2$ ) と呼ばれるもう一つの光を同時に照射することでホログラムを記録する点にある。このゲート光の作用は、ゲート光が照射されている間だけ記録光の波長 ( $\lambda_1$ ) において記録感度を結晶に発生させる。このような性質は、ゲート光の照射によって、照射された時間及び部分だけ一時的に結晶内の中間励起準位Bとよばれる比較的浅いエネルギー準位にキャリアが一時的に形成されることによる。この中間励起準位Bのキャリアが記録光 (参照光と信号光によって形成される干渉縞に対応した空間的な明暗のパターン) により伝導帯 (CB) に励起され、最終的には深いトラップ準位Cに前記干渉縞に対応したキャリアの濃淡分布の形で蓄積されて記録が完了する。

【0006】  $\text{LiNbO}_3$  における、2色ホログラム記録は1974年に von der Linde らによって発表されたが、(D. von der Linde, A.M. Glass and K. F. Rodgers: "Multiphoton photorefractive processes

for optical storage in  $\text{LiNbO}_3$ ", Appl. Phys. Lett., Vol.25, pp. 155-157(1974).)当時の材料は中間励起準位におけるキャリアの寿命が短いため(ナノ秒オーダー)、ピークパワーの大きなパルスレーザによってのみ記録が可能であった。近年、Pr(プラセオジウム)を添加した $\text{LiNbO}_3$ (H. Guenther, G. Wittmann, and R. M. Macfarlane(IBM), R.R. Neurgaonkar(Rockwell): "Intensity dependence and white-light gating of two-color photorefractive gratings in  $\text{LiNbO}_3$ ", Opt. Lett. Vol.22, pp. 1305-1307(1997)や、添加成分無し或いはFeを添加した化学量論比に近い組成の $\text{LiNbO}_3$ (略称SLN)に還元処理を行った結晶(H. Guenther, R. M. Macfarlane, Y. Furukawa, K. Kitamura; "Two-color holography in reduced near-stoichiometric lithium niobate", Appl. Opt. Vol.37, pp. 7611-7623(1998))で、この中間励起準位(準安定準位)におけるキャリアの寿命がマイクロ秒から数秒に増大させることができ、連続発振の比較的パワーの小さなレーザを用いて記録ができるようになってきた。

【0007】還元処理を行った $\text{LiNbO}_3$ 単結晶における2色ホログラムに参与したキャリア励起のメカニズム(バイポーラロン・ポーラロンメカニズム)は下記のとおりである。 $\text{LiNbO}_3$ 単結晶を適切な還元雰囲気中で熱処理すると、バイポーラロンが形成される。バイポーラロンとは隣接した $\text{NbLi}$ (LiサイトのNb)と $\text{NbNb}$ (NbサイトのNb)におのおの1個ずつ電子が束縛され、これらがペアを形成している状態である。バイポーラロンは2.5eV付近に中心をもつ幅広い吸収バンドを形成する。400nmから500nmの間の波長を持つゲート光を照射することにより、バイポーラロン吸収バンドから電子を励起すると、バイポーラロンが光乖離し、スモールポーラロン状態が出現する。スモールポーラロンは $\text{NbLi}$ (LiサイトのNb)に電子が束縛された状態であって、これが中間励起準位に電子が存在する状態に対応する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのバイポーラロンのメカニズムを用いた2色ホログフィック記録媒体には下記のような問題点がある。

(1)還元処理が必要、つまりアズグロン(as-grown)の状態や真空中で熱処理された状態では感度が低いため記録材料としてはほとんど使用できない。

【0009】(2)還元処理をし過ぎると結晶の暗導電率が増加し、ストレージ時間が短くなり、実用的に問題を生じる。

(3)還元処理の大小で特性が大幅に変るため制御が難しい。

(4)Fe等を添加した材料では、還元処理により、ほとんどの $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{Fe}^{2+}$ への還元される。これにより、トラップとして必要な $\text{Fe}^{3+}$ の密度が減少するとともに

$\text{Fe}^{2+}$ により余分な吸収が強くなり、実用的には問題となっていた。また、実用レベルとしてそれら還元の必要のない材料の開発が求められていた。

【0010】そこで、本発明はこれら問題を解決すべくなされたものであり、その目的は還元処理がなくとも高い光感度が得られるフォトリフラクティブ材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のフォトリフラクティブ材料は、テルビウム(Tb)を含むニオブ酸塩又はタンタル酸塩単結晶からなることを特徴とする。上記フォトリフラクティブ材料において、前記単結晶は、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Nb}_2\text{O}_5])$ のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )単結晶であることを特徴とする。

【0012】上記フォトリフラクティブ材料において、前記単結晶は、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_5])$ のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるタンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )単結晶であることを特徴とする。上記フォトリフラクティブ材料において、Tbの添加量が10重量ppmから1000重量ppmであることを特徴とする。

【0013】上記フォトリフラクティブ材料において、Tbに加えてFe又はMn又はCr又はNiを同時に含むことを特徴とする。上記フォトリフラクティブ材料において、Fe又はMn又はCr又はNiの添加量が1重量ppmから500重量ppmの範囲であることを特徴とする。また、本発明の2色ホログフィック記録媒体は上記フォトリフラクティブ材料を所定形状に形成したことを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ説明する。

(実施例1) Tbを100重量ppm添加した定比組成 $\text{LiNbO}_3$ 単結晶

連続原料供給型の二重つば法単結晶引き上げ装置を用い、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}]) = 0.56 \sim 0.60$ の融液組成に、さらにTbを100重量ppm加えた融液から光学的均質性に優れた $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}])$ のモル分率が0.495~0.50の定比組成の単結晶(SLN)を育成した。Tbの添加量は好ましくは10重量ppmから1000重量ppmの範囲から選択される。

【0015】育成されたアズグロン結晶に波長313nmの光を照射したところ、図2に示すように、アズグロン結晶のDの吸収係数特性からEの吸収係数特性への著しいフォトリフラクションを示し、そのエネルギー準位の深さは伝導帯より1.9eV程度と算定された。これにより、結晶の図1に示す吸収センタAと深いトラップ準位

Cの存在が確認できた。

【0016】また、紫外光（波長313nm）に対する誘起吸収係数の時間変化の温度依存性を、25℃、40℃、70℃、85℃、170℃、190℃、210℃においてモニタ波長532nmの光を用いて測定した。図3及び図4にその結果を示す。このデータから明らかなように、Tb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶においてフォトクロミズムの温度変化より、伝導帯（CB）から浅いレベルで準安定な中間レベルが存在することが確認できる。このように、図1に示す浅いトラップ準位Bと深いトラップ準位Cの存在が光照射により現れる吸収と温度の関係から明らかになった。

【0017】紫外光（波長313nm）に対する誘起吸収（波長852nm）の時間変化を測定した。その結果を図5に示す。ホログラム記録波長における紫外線励起吸収が存在し、不純物を含まない結晶に比べTb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶の吸収係数が向上していることが確認できる。つぎに、これらのレベルを利用し、波長313nmのΦ1cmHg-Xeランプ光（130mW）をゲート光として照射しながら、さらに長い波長の850nmのコヒーレント光（54mW/cm<sup>2</sup>+52mW/cm<sup>2</sup>）を用いて、得られたTb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶にホログラムを書込み、回折効率の経時変化を測定した。その結果を図7に示す。

【0018】また、測定に用いた光学系、すなわち体積ホログラフィックメモリシステムの概要を図6を参照して説明する。図6において、エンコーダ25は、得られたTb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶の体積ホログラフィックメモリ1に記録すべきデジタルデータを平面上に明暗のドットパターン画像として変換し、例えば縦480ビット×横640ビットのデータ配列に並べ替えて単位ページ系列データを生成する。このデータを例えば透過型のTFT液晶表示装置（以下、LCDともいう）のパネルなどの空間光変換器（SLM: Spatial Light Modulator）12に送出する。

【0019】空間光変換器12は、単位ページに対応する縦480ピクセル×横640ピクセルの変調処理単位を有し、照射された波長850nmの可干渉性のシグナルビームをエンコーダ25からの単位ページ系列データに応じて空間的な光のオンオフ信号に光変調し、変調されたシグナルビームすなわち信号光をレンズ13へ導く。より詳しくは、空間光変換器12は電気信号である単位ページ系列データの論理値“1”に回答してシグナルビームを通過させ、論理値“0”に回答してシグナルビームを遮断することにより、単位ページデータにおける各ビット内容に従った電気-光学変換が達成され、単位ページ系列の信号光としての変調されたシグナルビームが生成される。

【0020】信号光は、レンズ13を介して体積ホログラフィックメモリ1に入射する。体積ホログラフィック

メモリ1には、信号光の他に、信号光のビームの光軸に直交する所定の基準線から入射角度 $\theta$ をもって、シグナルビームと可干渉性の波長850nmの参照光を入射する。ここで同時に波長313nmのゲート光を体積ホログラフィックメモリ1に入射させると同時に、信号光と参照光とは、体積ホログラフィックメモリ1内で干渉し、この干渉縞が体積ホログラフィックメモリ1内に記録感度が生じて、屈折率格子として記憶されることにより、データの記録が行われる。また、入射角 $\theta$ を変えて参照光を入射させて複数の2次元平面データを角度多重記録することにより、3次元データ記録が可能となる。

【0021】記録されたデータを体積ホログラフィックメモリ1から再生する場合には、信号光ビーム及び参照光ビームの交差する領域の中心に向け記録時と同じ入射角 $\theta$ で参照光のみを体積ホログラフィックメモリ1に入射させる。即ち、記録時とは異なり、信号光は入射させない。これにより、体積ホログラフィックメモリ1内に記録されている干渉縞からの回折光がレンズ21を通して光検出器のCCD（Charge Coupled Device）22へ導かれる。CCD22は、入射光の明暗を電気信号の強弱に変換し、入射光の輝度に応じたレベルを有するアナログ電気信号をデコーダ26へ出力する。デコーダ26は、このアナログ信号を所定の振幅値（スライスレベル）と比較し、対応する“1”及び“0”のデータを再生する。

【0022】体積ホログラフィックメモリでは、上記のように2次元の平面データ系列で記録を行うので、参照光の入射角 $\theta$ を変えることにより角度多重記録を行うことができる。即ち、参照光の入射角 $\theta$ を変化させることにより記録単位である2次元平面を体積ホログラフィックメモリ内に複数規定することができ、その結果、3次元での記録が可能となる。

【0023】図7から明らかなように、還元していないTb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶でも5秒間で数%程度の回折効率を得られ、これは従来のLiNbO<sub>3</sub>に鉄を添加した材料を用いて単色で書き込むホログラムに匹敵する感度に相当する。さらに、再生においても、長時間にわたって回折効率が保たれた。また、図1に示す深いレベルのトラップCからの熱励起の時定数より、室温でのストレージ時間を計算したところ、図8に示すように、Tb100重量ppm添加では2ヶ月、Tb200重量ppm添加では69年、Fe同時添加では300年と、きわめて記録時間の長いことも判明し、記憶材料としては従来のLiNbO<sub>3</sub>に鉄を添加した材料に比べて遥かに優れている。

【0024】更に、830nm紫外光励起吸収の吸収係数とその減衰時間の関係を、従来のバイポーラロンメカニズムによる方法と発明のTb添加LiNbO<sub>3</sub>結晶とについて、測定し、その結果を図9に示す。図から明らかなように、従来の添加物を含まないLiNbO<sub>3</sub>結晶と

10

20

30

40

50



比較しても酸化、還元による大幅な特性変化が無く、適度の減衰時間と高い吸収係数を有することがわかる。

(実施例2) TbとFeを同時添加した定比組成LiNbO<sub>3</sub>単結晶

上記実施例1と同様な方法にて、(1) Tb100重量ppm添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶、(2) Tb200重量ppm添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶、(3) Tb200重量ppm添加に加えてFe100重量ppm添加のL\*

LiNbO <sub>3</sub> Tb添加量+Fe添加量	トラップBの ディケイ時間 $\tau_1$	トラップCの ディケイ時間 $\tau_2$
Tb100ppm	~4秒	~2ヶ月
Tb200ppm	~4秒	~69年
Tb200ppm+Fe100ppm	<1msミリ秒	>300年
Tb200ppm+Fe5ppm	~100msミリ秒	~100年

表1に示すように、Tbの添加により中間励起状態のキャリアの寿命をコントロールでき、Feの同時添加によりストレージセンタの寿命を制御できることが分かる。

【0026】(1) 本発明による2色ホログラム記録では、従来のバイポーラロンのように還元処理を必要としない。したがって還元しすぎて暗導電率が上昇し、ストレージ時間(データの保存寿命)を短くするようなことがない。

(2) 中間励起状態の寿命( $\tau_1$ )をコントロールできる。

上記実施例ではニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)について説明したが、LiNbO<sub>3</sub>に代えてタンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)単結晶においてもTb添加の同様の結果が得られた。なお、タンタル酸リチウム(LiT

【0027】

【発明の効果】このように本発明によれば、テルビウム(Tb)を添加したニオブ酸塩又はタンタル酸塩単結晶からなるフォトリフラクティブ材料であるので、以下の効果(1)~(4)を有するホログラフィックメモリ用記録材料としての酸化物誘電体単結晶、より正確には、2色ホログラム記録に適したニオブ酸リチウム単結晶又はタンタル酸リチウム単結晶が得られる。

【0028】(1) 2色ホログラム記録に必要な図1に示すAの光吸収中心、Bの中間励起準位(浅いトラップ準位)、及びCのストレージセンタ(深いトラップ準位)が効率的に形成される。

(2) アズグロン結晶で使用可能である。すなわち還元処理、酸化処理なしでも使用可能である。

【0029】(3) 還元処理、酸化処理で大幅な特性の変化がない。

(4) Tbの添加量により光吸収中心Aの吸収係数 ※50

\* iNbO<sub>3</sub>単結晶、(4) Tb200重量ppm添加に加えてFe5重量ppm添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶、をそれぞれ成長させ、それぞれ、図1に示す深いレベルのトラップCからの熱励起の時定数より、室温でのストレージ時間を計算した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

※を、Fe又はMn又はCr又はNiの同時添加により中間励起準位Bのトラップからの熱放出の時定数を制御できる。すなわち、Fe(又はMn又はCr又はNi)を添加する量にしたがって、中間励起準位でのキャリアの寿命を変化させることが可能となる。

【0030】これら本発明の特徴により、フォトリフラクティブ材料、特に2色ホログラフィック記録媒体として大幅な特性改善ができる。また、本発明のフォトリフラクティブ材料によれば、位相共役鏡、ビームファインニング、光混合によるコヒーレント光増幅器、フィルタなどの光学機能素子への応用も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 単色及び2色ホログラム記録を用いた電子励起モデルを示す図。

【図2】 本発明によるテルビウム(Tb)を添加したLiTaO<sub>3</sub>単結晶からなるフォトリフラクティブ材料の313nmの紫外光照射による光吸収スペクトルの変化を示すグラフ。

【図3】 本発明によるテルビウム(Tb)を添加したLiTaO<sub>3</sub>単結晶からなるフォトリフラクティブ材料の紫外光(313nm)誘起吸収の時間変化の温度依存性の変化を示すグラフ。

【図4】 本発明によるテルビウム(Tb)を添加したLiTaO<sub>3</sub>単結晶からなるフォトリフラクティブ材料の紫外光(313nm)誘起吸収の時間変化の温度依存性を示すグラフ。

【図5】 本発明による実施例のテルビウム(Tb)を添加したLiTaO<sub>3</sub>単結晶からなるフォトリフラクティブ材料の紫外光(313nm)誘起吸収(852nm)の時間変化を示すグラフ。

【図6】 本発明による体積ホログラフィックメモリシステムの構成を示す線図。

【図7】 本発明によるTb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶にホログラムを書込み時における回折効率の経時変化を

示すグラフ。

【図8】 本発明によるTb添加のLiNbO<sub>3</sub>単結晶におけるホログラムの室温でのストレージ時間を示すグラフ。

【図9】 本発明によるTb添加LiNbO<sub>3</sub>結晶の8

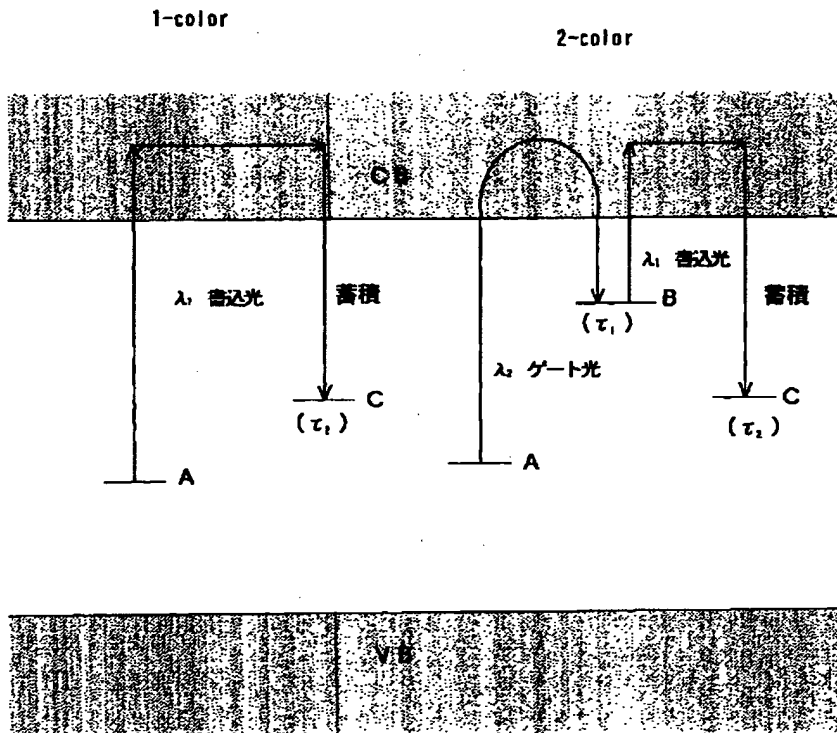
30nm紫外光励起吸収の吸収係数とディケイ時間の関係を示すグラフ。

【符合の説明】

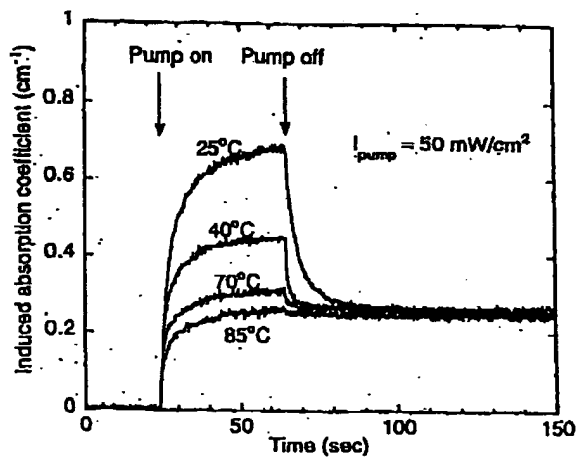
1 体積ホログラフィックメモリ

13, 21 フーリエ変換レンズ

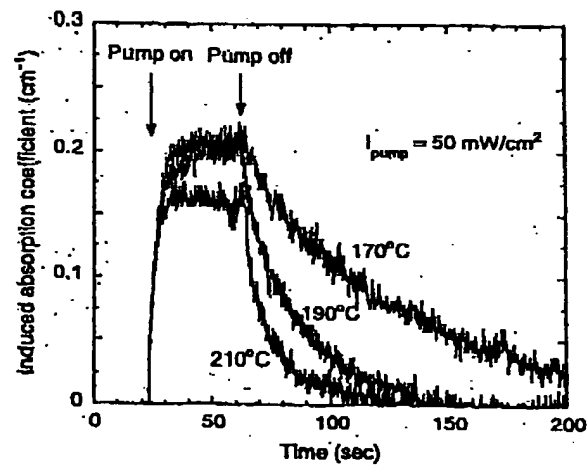
【図1】



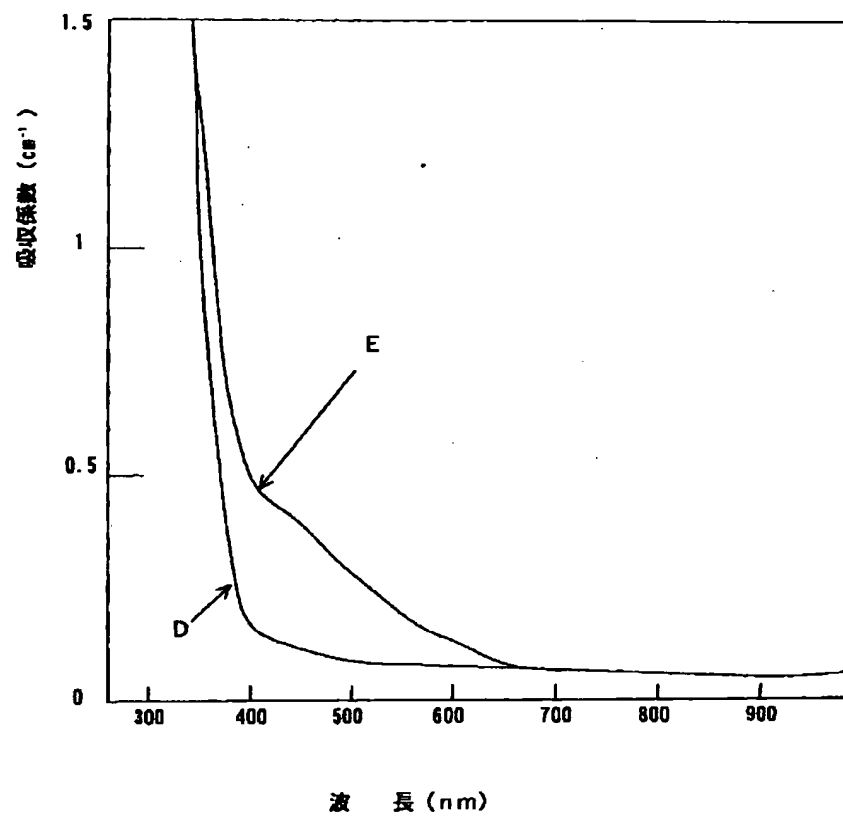
【図3】



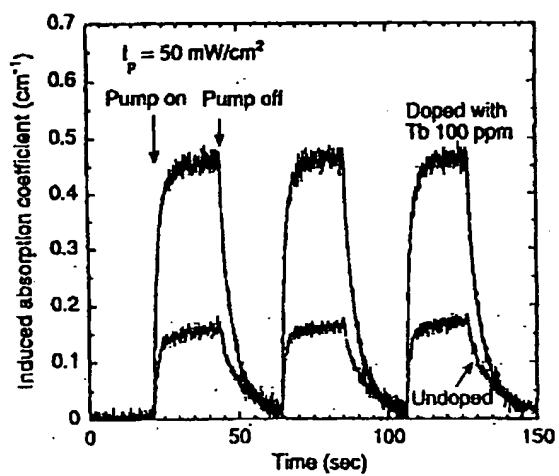
【図4】



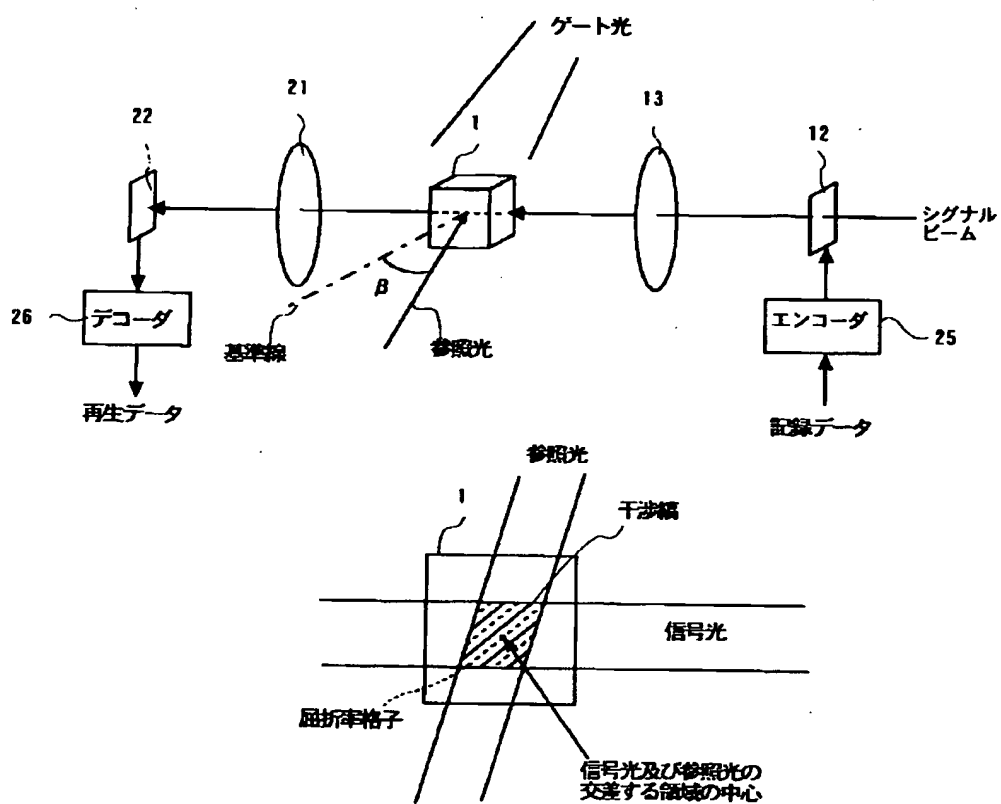
【図2】



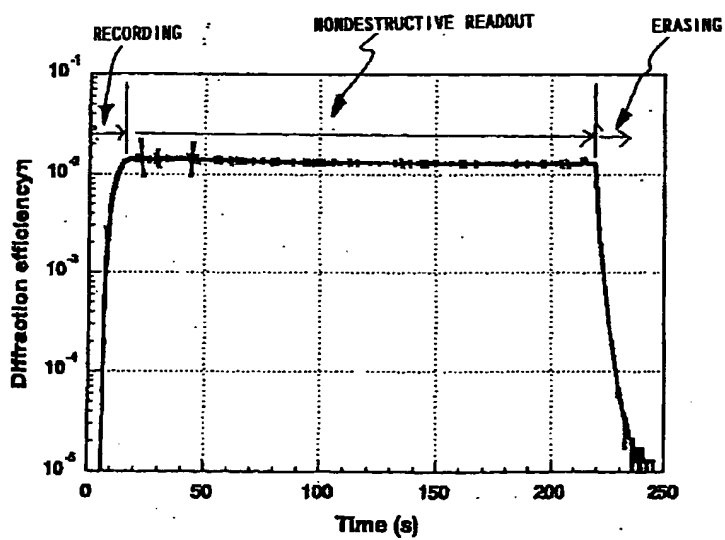
【図5】



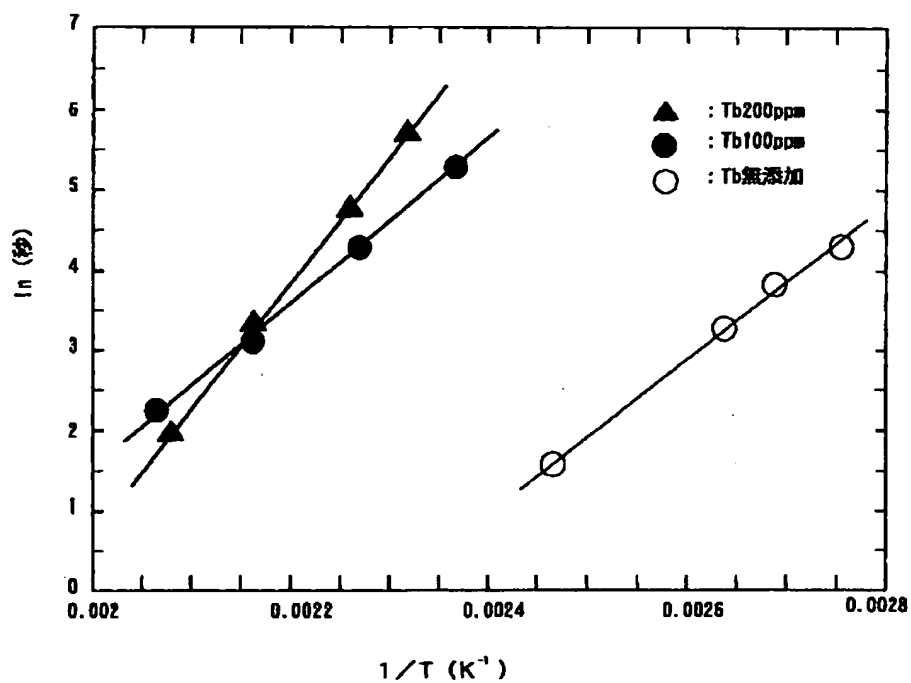
【図6】



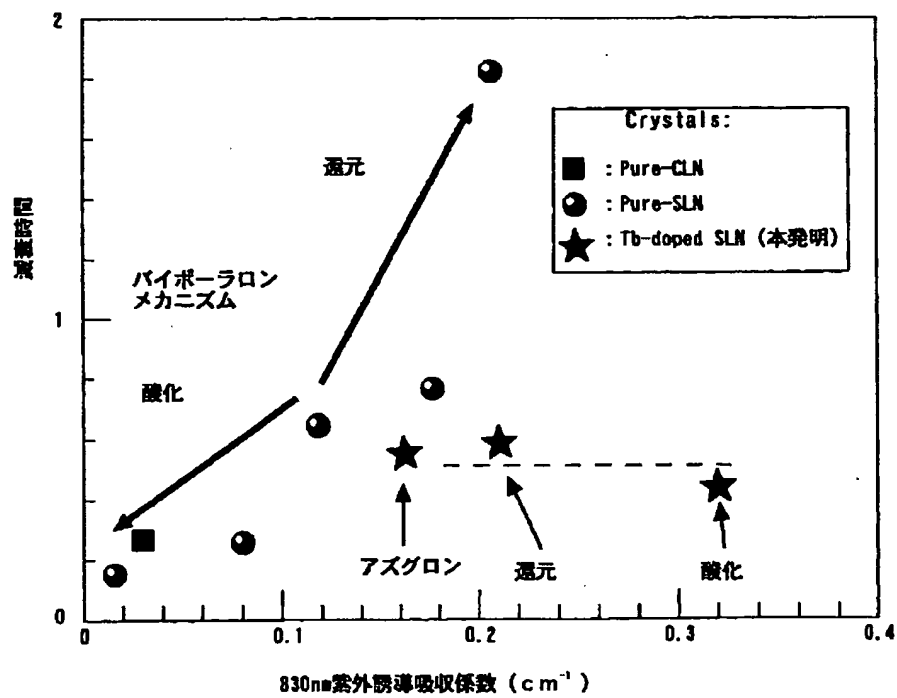
【图7】



【図8】



【図9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年6月26日(2000. 6. 26)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 前記単結晶は、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_5])$  のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるタンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )単結晶であることを特徴とする請求項1記載のフォトリラクティブ材料。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】上記フォトリラクティブ材料において、前記単結晶は、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_5])$  のモル分率が0.482から0.505の範囲にあるタンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )単結晶であることを特徴とする。上記フォトリラクティブ材料において、Tbの添加量が10重量ppmから1000重量ppmであることを特徴とする。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ説明する。

(実施例1) Tbを100重量ppm添加した定比組成 $\text{LiNbO}_3$ 単結晶連続原料供給型の二重つば法単結晶引き上げ装置を用い、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}]) = 0.56 \sim 0.60$ の融液組成に、さらにTbを100重量ppm加えた融液から、光学的均質性に優れた $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}])$ のモル分率が0.482～0.505の定比組成の単結晶(SLN)を育成した。Tbの添加量は好ましくは10重量ppmから1000重量ppmの範囲から選択される。

$[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}])$ のモル分率が0.482～0.505の定比組成の単結晶(SLN)を育成した。Tbの添加量は好ましくは10重量ppmから1000重量ppmの範囲から選択される。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】育成されたアズグロン結晶に波長313nmの光を照射したところ、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}])$ のモル分率が0.482～0.505のSLNでフォトクロミズムを示し、特に、当該モル分率が0.495～0.505のSLNでは、図2に示すように、アズグロン結晶のDの吸収係数特性からEの吸収係数特性への著しいフォトクロミズムを示し、そのエネルギー準位の深さは伝導帯より1.9eV程度と算定された。これにより、結晶の図1に示す吸収センタAと深いトラップ準位Cの存在が確認できた。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】(1)本発明による2色ホログラム記録では、従来のバイポーラロンのように還元処理を必要としない。したがって還元しすぎて暗導電率が上昇し、ストレージ時間(データの保存寿命)を短くすることがない。

(2)中間励起状態の寿命( $\tau_1$ )をコントロールできる。

上記実施例ではニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )について説明したが、 $\text{LiNbO}_3$ に代えてタンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )単結晶においてもTb添加の同様の結果が得られた。なお、タンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )単結晶の組成も、 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_5])$ のモル分率が0.490～0.505であることが好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 古川 保典

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技術庁無機材質研究所内

(72)発明者 竹川 俊二

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技術庁無機材質研究所内

(72)発明者 李 明奎

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技術庁無機材質研究所内

(72)発明者 畑野 秀樹

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パイオニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 田中 寛

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ  
イオニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 山路 崇

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ  
イオニア株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 2H049 CA01 CA11 CA30

2K008 AA04 BB06 DD02 DD23 EE01

EE07 FF07 HH06

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the HOROGUFIKKU record medium used [ especially ] for volume holographic memory etc. about the photorefractive ingredient or constituent which has a photorefractive effect.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the holographic memory system is known as a digital recording system adapting the principle of holography. A holographic memory system records digital data on the memory medium of ferroelectric crystals, such as lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub>) and lithium tantalate (LiTaO<sub>3</sub>), and is reproduced to it. A photorefractive effect is the phenomenon of forming space electric-field distribution, and it being connected with the primary electro-optical effect, i.e., the Pockels effect, and changing the refractive index of the crystal concerned corresponding to this space electric-field distribution, when the charge produced by optical pumping by the exposure of light moves in the inside of a crystal. development although refractive-index change usually answers also to the fine optical input configuration of 1000 lines or more per mm and the effectiveness is based also on an ingredient in the ferroelectric crystal which has a photorefractive effect, since it is generated on real time in the speed of response of microsecond - second order -- various application is studied as an unnecessary real-time hologram medium.

[0003] In a holographic memory system, in a two-dimensional flat-surface page unit, data can be recorded, and it can reproduce, and multiplex record is possible using two or more pages. Volume holographic memory enables this memory medium crystal for three-dimensional record as three-dimension configurations, such as a rectangular parallelepiped. There is a method of monochrome hologram 1-color and 2 color hologram 2-color shown in drawing 1 as a record gestalt. A monochrome hologram method is a method which performs record playback by interference of the coherent light of one wavelength  $\lambda_1$  which has information, and LiNbO<sub>3</sub> crystal which added iron (Fe) is used for a medium. In the bright part of the interference fringe under crystal, light is absorbed, and it is excited by an electron or the conduction band CB from the level (optical absorption core) A of Fe<sup>2+</sup>, is spread into a dark part, and is captured by the level (deep-trap level, i.e., a storage center) C of Fe<sup>3+</sup> after all. Thus, the spatial refractive-index distribution corresponding to an interference fringe is made by the crystal according to the electro-optical effect caused by the spatial distribution of the generated electron density, and informational are recording is attained.

[0004] The trouble of a monochrome hologram is a point of having sensibility to the light of one wavelength used when media are record and playback. Since the information recorded in the monochrome hologram was in the condition that the electron is captured by the trap level (storage center C) made by Fe, whenever it reproduced, the electron was gradually excited by the conduction band (CB) from the trap level, and the memorized information had the so-called playback degradation erased. Thus, in case a signal is read from the hologram conventionally recorded in holographic memory, playback light will erase a hologram gradually.



[0005] On the other hand, playback degradation can be controlled by 2 color hologram method. As shown in drawing 1, the description of 2 color hologram method is that it records a hologram by irradiating simultaneously another light which is called gate light (wavelength  $\lambda_2$ ) at the time of record in addition to the reference beam of record light and signal light (wavelength  $\lambda_1$ ) which form a hologram. An operation of this gate light makes a crystal generate record sensibility in the wavelength ( $\lambda_1$ ) of record light, only while gate light is irradiated. Such a property is because a carrier is temporarily formed in the comparatively shallow energy level called temporarily [ the time amount and the part which were irradiated ] the medium excitation level B in a crystal by the exposure of gate light. The carrier of this medium excitation level B is excited by the conduction band (CB) by record light (pattern of the spatial light and darkness corresponding to the interference fringe formed of a reference beam and signal light), it is eventually accumulated in the deep-trap level C in the form of shade distribution of the carrier corresponding to said interference fringe, and record is completed.

[0006] 2 color hologram record in LiNbO<sub>3</sub> will be von in 1974. Although announced by derLinde and others () [ D.von der Linde, ] [ A.M.] Glass and KF.Rodgers : "Multiphoton photorefractive Since processes for optical storage inLiNbO<sub>3</sub>" and the life [ in / in the ingredient Appl.Phys.Lett., Vol.25, and at the time of pp.155-157(1974). / medium excitation level ] of a carrier are short It was recordable with the big pulse laser of (nanosecond order) and peak power. LiNbO<sub>3</sub> (it Macfarlane(s) (IBM) H.Guenther, G.Wittmann, and and R.M. --) which added Pr (praseodymium) in recent years R.R.Neurgaonkar (Rockwell): "Intensity dependence and white-lightgating of two-color photorefractive gratings in LiNbO<sub>3</sub>", Opt.Lett.Vol.22, and pp.1305-1307 (1997), Having no addition component or Fe Crystal which performed reduction processing to LiNbO<sub>3</sub> (abbreviated name SLN) of the presentation near the added stoichiometric ratio () [ H.Guenther, R.M.Macfarlane, Y.Furukawa, ] [ KKitamura;"Two-colorholography ] By in reducednear-stoichiometric lithium niobate", Appl.Opt.Vol.37, and pp.7611-7623 (1998) The life of the carrier in this medium excitation level (metastable level) can increase several seconds from a microsecond, and record has become possible using the laser with comparatively small power of continuous oscillation.

[0007] The mechanism (bipolaron polaron mechanism) of the carrier excitation which participated in 2 color hologram in LiNbO<sub>3</sub> single crystal which performed reduction processing is as follows. Bipolaron will be formed if LiNbO<sub>3</sub> single crystal is heat-treated in suitable reducing atmosphere. Bipolaron is in the condition that one electron is respectively bound at a time to adjoining NbLi (Nb of Li site) and adjoining NbNb (Nb of Nb site), and these form the pair. Bipolaron forms the broad absorption band which has a core near 2.5eV. If an electron is excited from a bipolaron absorption band by irradiating gate light with the wavelength between 400nm and 500nm, bipolaron will carry out optical deviation and a small polaron condition will appear. Small polaron is in the condition that the electron was bound to NbLi (Nb of Li site), and this corresponds to the condition that an electron exists in medium excitation level.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following troubles in 2 color HOROGUFIKKU record medium using the mechanism of this bipolaron.

(1) Where reduction processing is heat-treated in the need, i.e., the condition of AZUGURON (as-grown) and air, since sensibility is low, as a record ingredient, it can hardly be used.

[0009] (2) If reduction processing is carried out too much, the dark conductivity of a crystal will increase, and storage time amount becomes short, and produce a problem practical.

(3) Since a property changes substantially by the size of reduction processing, control is difficult.

(4) the ingredient which added Fe etc. -- reduction processing -- almost all Fe(s)<sup>3+</sup> -- Fe<sup>2+</sup> -- it is returned. While the consistency of Fe<sup>3+</sup> required as a trap decreased by this, excessive absorption became strong by Fe<sup>2+</sup>, and it had become a problem practical. Moreover, development of the ingredient which does not have the need for these reduction as practical use level was called for.

[0010] Then, even if this invention is made that these problems should be solved and the object does not have reduction processing, it is in offering the photorefractive ingredient with which high photosensitivity is obtained.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The photorefractive ingredient of this invention is characterized by consisting of the niobate or tantalate single crystal containing a terbium (Tb). In the above-mentioned photorefractive ingredient, said single crystal is characterized by being the lithium-niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) single crystal which has the mole fraction of  $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Nb}_2\text{O}_5])$  in the range of 0.482 to 0.505.

[0012] In the above-mentioned photorefractive ingredient, said single crystal is characterized by being the lithium tantalate ( $\text{LiTaO}_3$ ) single crystal which has the mole fraction of  $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_3])$  in the range of 0.482 to 0.505. In the above-mentioned photorefractive ingredient, the addition of Tb is characterized by being the 1000 weight ppm from the 10 weight ppm.

[0013] In the above-mentioned photorefractive ingredient, it is characterized by including simultaneously Fe, Mn, Cr, or nickel in addition to Tb. In the above-mentioned photorefractive ingredient, it is characterized by the addition of Fe, Mn, Cr, or nickel being the range of the 1 weight ppm to the 500 weight ppm. Moreover, it is characterized by 2 color HOROGUFIKKU record medium of this invention forming the above-mentioned photorefractive ingredient in a predetermined configuration.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example of this invention is explained, referring to a drawing.

(Example 1) The duplex crucible method single crystal raising equipment of the stoichiometric presentation  $\text{LiNbO}_3$  single-crystal continuation feeding mold which carried out 100 weight ppm addition of the Tb is used. To the melt presentation of  $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}]) = 0.56-0.60$  The mole fraction of  $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Ta}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{O}])$  which was furthermore excellent in optical homogeneity from 100 weight ppm \*\*\*\*\* melt in Tb raised the single crystal (SLN) of a stoichiometric presentation of 0.495-0.50. The addition of Tb is preferably chosen from the range of the 10 weight ppm to the 1000 weight ppm.

[0015] When light with a wavelength of 313nm was irradiated at the raised AZUGURON crystal, as shown in drawing 2, the remarkable photochromism from an absorption coefficient property to the absorption coefficient property of E of D of an AZUGURON crystal was shown, and the depth of the energy level was calculated as about 1.9eV from the conduction band. Thereby, the existence of the absorption center A and the deep-trap level C shown in drawing 1 of a crystal has been checked.

[0016] Moreover, the temperature dependence of time amount change of the induction absorption coefficient to ultraviolet radiation (wavelength of 313nm) was measured using light with a monitor wavelength of 532nm in 25 degrees C, 40 degrees C, 70 degrees C, 85 degrees C, 170 degrees C, 190 degrees C, and 210 degrees C. The result is shown in drawing 3 and drawing 4. It can check that metastable medium level exists on shallow level from a conduction band (CB) from the temperature change of photochromism in  $\text{LiNbO}_3$  single crystal of Tb addition so that clearly from this data. Thus, the existence of the shallow-trap level B and the deep-trap level C shown in drawing 1 became clear from the relation between the absorption which appears by optical exposure, and temperature.

[0017] Time amount change of the induction absorption (wavelength of 852nm) to ultraviolet radiation (wavelength of 313nm) was measured. The result is shown in drawing 5. The ultraviolet-rays excitation absorption in hologram record wavelength exists, and it can check that the absorption coefficient of  $\text{LiNbO}_3$  single crystal of Tb addition is improving compared with the crystal which does not contain an impurity. Aging of writing and diffraction efficiency was further measured for the hologram to  $\text{LiNbO}_3$  single crystal of obtained Tb addition using the 850nm coherent light (54 mW/cm<sup>2</sup>+52 mW/cm<sup>2</sup>) of long wave length, having used such level and irradiating a phi1 cmHg-Xe lamp light (130mW) with a wavelength of 313nm as a gate light next. The result is shown in drawing 7.

[0018] Moreover, the outline of the optical system used for measurement, i.e., a volume holographic memory system, is explained with reference to drawing 6. In drawing 6, an encoder 25 changes the digital data which should be recorded on the volume holographic memory 1 of  $\text{LiNbO}_3$  single crystal of obtained Tb addition as a dot pattern image of light and darkness on a flat surface, for example,

rearranges it into a 480 bits long and 640 bits wide data array, and generates unit page sequence data. This data is sent out to the space phototransducers (SLM:Spatial Light Modulator) 12, such as a panel of the TFT-liquid-crystal display (henceforth LCD) of a transparency mold.

[0019] The space phototransducer 12 have a modulation batch 480 pixels long and 640 pixels wide [ corresponding to a unit page ], carry out light modulation of the coherent signal beam with a wavelength of 850nm irradiated to the on-off signal of a spatial light according to the unit page sequence data from an encoder 25, and lead to a lens 13, modulated the signal beam, i.e., the signal light. electric - optical conversion according to each content of a bit in unit page data be attain, and the signal beam a beam be modulated as signal light of a unit page sequence be generate by a space phototransducer 12 answer in detail the logical value "1" of the unit page sequence data which be an electrical signal, and pass a signal beam, answer a logical value "0", and intercept a signal beam.

[0020] Incidence of the signal light is carried out to the volume holographic memory 1 through a lens 13. It has beta in the volume holographic memory 1 whenever [ angle-of-incidence ] from the predetermined datum line which intersects perpendicularly with the optical axis of the beam of signal light other than signal light, and incidence of the reference beam with a coherent wavelength of 850nm is carried out to a signal beam. Record of data is performed by interfering in signal light and a reference beam within the volume holographic memory 1, and record sensibility's arising in the volume holographic memory 1, and memorizing this interference fringe as a refractive index grating at the same time it carries out incidence of the gate light with a wavelength of 313nm to the volume holographic memory 1 simultaneously here. Moreover, three-dimension data logging becomes possible by changing an angle of incidence beta, carrying out incidence of the reference beam, and carrying out include-angle multiplex record of two or more two-dimensional flat-surface data.

[0021] In reproducing the recorded data from the volume holographic memory 1, it carries out incidence only of the reference beam to the volume holographic memory 1 by the same incident angle beta as the time of record towards the core of a field that a signal light beam and a reference beam beam cross. That is, unlike the time of record, incidence of the signal light is not carried out. Thereby, the diffracted light from the interference fringe currently recorded in the volume holographic memory 1 is led to CCD (Charge Coupled Device)22 of a photodetector through a lens 21. CCD22 changes the light and darkness of incident light into the strength of an electrical signal, and outputs the analog electrical signal which has the level according to the brightness of incident light to a decoder 26. A decoder 26 reproduces the data of "1" and "0" which correspond this analog signal as compared with predetermined amplitude value (slice level).

[0022] In volume holographic memory, since it records by the two-dimensional flat-surface data sequence as mentioned above, include-angle multiplex record can be performed by changing the incident angle beta of a reference beam. That is, by changing the incident angle beta of a reference beam, two or more two-dimensional flat surfaces which are record units can be specified in volume holographic memory, consequently it becomes recordable at a three dimension.

[0023] About several% of diffraction efficiency is acquired in 5 seconds, and LiNbO<sub>3</sub> single crystal of Tb addition which is not returned is also equivalent to the sensibility which is equal to the hologram by which this writes iron in conventional LiNbO<sub>3</sub> in one color using the added ingredient so that clearly from drawing 7 . Furthermore, also in playback, diffraction efficiency was maintained over the long time. Moreover, compared with the ingredient which had been extremely proved by 69 years and Fe simultaneous adding by two months and Tb200 weight ppm addition at Tb100 weight ppm addition for a long time [ of chart lasting time ] also that it is 300 years as it was shown in drawing 8 , when the storage time amount in a room temperature was calculated from the time constant of the thermal excitation from the trap C of the deep level shown in drawing 1 , and added iron to conventional LiNbO<sub>3</sub> as a storage ingredient, it excels far.

[0024] Furthermore, the absorption coefficient and the relation of the damping time of 830nm ultraviolet radiation excitation absorption are measured about the approach and Tb addition LiNbO<sub>3</sub> crystal of invention by the conventional bipolaron mechanism, and the result is shown in drawing 9 . It turns out that there are not oxidation and a large property change by reduction even if it compares with LiNbO<sub>3</sub>

crystal which does not contain the conventional additive so that clearly from drawing, and it has the moderate damping time and a high absorption coefficient.

(Example 2) By the same approach as the stoichiometric presentation LiNbO<sub>3</sub> single-crystal above-mentioned example 1 which carried out simultaneous adding, Tb and Fe (1) LiNbO<sub>3</sub> single crystal of Tb100 weight ppm addition, LiNbO<sub>3</sub> single crystal of (2) Tb200 weight ppm addition, (3) It adds to Tb200 weight ppm addition. LiNbO<sub>3</sub> single crystal of Fe100 weight ppm addition, (4) In addition to Tb200 weight ppm addition, LiNbO<sub>3</sub> single crystal of Fe5 weight ppm addition was grown up, respectively, and the storage time amount in a room temperature was calculated from the time constant of the thermal excitation from the trap C of the deep level shown in drawing 1, respectively. The result is shown in a table 1.

[0025]

[A table 1]

LiNbO <sub>3</sub> Tb添加量+Fe添加量	トラップBの ディケイ時間 $\tau_1$	トラップCの ディケイ時間 $\tau_2$
Tb100ppm	～4秒	～2ヶ月
Tb200ppm	～4秒	～69年
Tb200ppm+Fe100ppm	<1msミリ秒	>300年
Tb200ppm+Fe5ppm	～100msミリ秒	～100年

As shown in a table 1, it turns out that the life of the carrier of a medium excitation state can be controlled by addition of Tb, and the life of a storage center can be controlled by simultaneous adding of Fe.

[0026] (1) Don't need reduction processing like the conventional bipolaron in 2 color hologram record by this invention. It seems that therefore, it returns too much, dark conductivity rises, and storage time amount (shelf life of data) is not shortened.

(2) The life ( $\tau_1$ ) of a medium excitation state is controllable.

Although the above-mentioned example explained lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub>), it replaced with LiNbO<sub>3</sub> and the result with same Tb addition was obtained also in the lithium tantalate (LiTaO<sub>3</sub>) single crystal. In addition, also as for the presentation of a lithium tantalate (LiTaO<sub>3</sub>) single crystal, it is desirable that the mole fractions of  $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Ta}_2\text{O}_3])$  are 0.490-0.505.

[0027]

[Effect of the Invention] Thus, since it is the photorefractive ingredient which consists of the niobate or tantalate single crystal which added the terbium (Tb) according to this invention, the oxide ferroelectric single crystal as a record ingredient for holographic memory which has following effectiveness (1) - (4), the lithium niobate single crystal which fitted 2 color hologram record at accuracy, or a lithium tantalate single crystal is obtained more.

[0028] (1) The optical absorption core of A shown in drawing 1 required for 2 color hologram record, the medium excitation level (shallow-trap level) of B, and the storage center (deep-trap level) of C are formed efficiently.

(2) It is usable as an AZUGURON crystal. That is, it is usable even when he has reduction processing and no oxidation treatment.

[0029] (3) There is no change of a large property at reduction processing and oxidation treatment.

(4) The absorption coefficient based on [A] optical absorption can be controlled by the addition of Tb, and the time constant of the heat dissipation from the trap of the medium excitation level B can be controlled by simultaneous adding of Fe, Mn, Cr, or nickel. That is, according to the amount which adds Fe (or Mn, Cr, or nickel), it becomes possible to change the life of the carrier in medium excitation level.

[0030] According to the description of these this inventions, a photorefractive ingredient and a property improvement especially extensive as a 2 color HOROGUFIKKU record medium can be performed.

Moreover, according to the photorefractive ingredient of this invention, the application to optical functional devices, such as a phase conjugation mirror, beam fine NINGU, coherent light amplifier by the photomixing, and a filter, is also possible.

---

[Translation done.]